

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication 2001-080939  
n number :

(43)Date of 27.03.2001  
publication of  
application :

---

(51)Int.Cl.

C03C 17/25

B01J 35/02

B05D 7/00

B05D 7/24

C03B 18/14

---

(21)Applicati 11-254671  
on number :

(71)Applicant NIPPON SHEET GLASS CO LTD  
:

(22)Date of 08.09.1999  
filing :

(72)Inventor : NAKAI HIDEKI  
TANAKA KEISUKE  
HISHINUMA AKIMITSU

---

### (54) APPARATUS FOR PRODUCING PHOTOCATALYTIC GLASS AND PRODUCTION OF THE SAME GLASS

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an apparatus for continuously producing glass with a TiO<sub>2</sub> film excellent in photocatalytic activity, to particularly form an optically uniform TiO<sub>2</sub> film applicable to various glass sizes including a long size and to obtain a high-grade film nearly free from luster and haze.

SOLUTION: In a line for producing photocatalytic plate glass by forming an anatase type TiO<sub>2</sub> film on a glass substrate, an aqueous titanic acid solution containing peroxytitanic acid and/or ammonium titanium peroxocitrate hydrate is sprayed on the surface of ribbon-shaped glass between the outlet of a float bath and the end of a forming step and the TiO<sub>2</sub> film is formed by the heat of the glass.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] It is a sheet glass manufacturing installation which has arranged a molding station which pulls out melting glass which flows through the float bus surface into the downstream of a float bus which begins to pour melting glass to a ribbon base, A manufacturing installation of photocatalyst glass having arranged an atomiser which sprays titanic acid solution on said molding station towards a glass surface.

[Claim 2] A manufacturing installation of photocatalyst glass, wherein a case which a ribbon base passes is arranged in a manufacturing installation of the photocatalyst glass according to claim 1 in said molding station and said atomiser is arranged any of an entrance of this case, middle, or an exit they are.

[Claim 3] A manufacturing method of photocatalyst glass, wherein mist-ized devices, such as an ultrasonic nebulizer which makes titanic acid solution mist shape, are attached to said atomiser in a manufacturing method of the photocatalyst glass according to claim 1.

[Claim 4] It is the method of manufacturing photocatalyst-boards glass in which an anatase type  $\text{TiO}_2$  film was formed on a glass substrate, Skin temperature of ribbon base glass pulled out from a float bus exit in the middle of a line which manufactures by the float bus method sheet glass in a position used as 600 \*\* or less. A manufacturing method of photocatalyst glass forming an anatase type  $\text{TiO}_2$  film with heat which sprays titanic acid solution on the surface of ribbon base glass, and glass holds.

[Claim 5] A manufacturing method of photocatalyst glass using solution containing peroxytitanic acid and/or a titanium PEROKISO ammonium citrate hydrate as said titanic acid solution in a manufacturing method of the photocatalyst glass according to claim 4.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacturing installation and manufacturing method of photocatalyst glass which are used for the object for buildings, the windowpane for cars, or an antifog mirror in which the anatase type  $\text{TiO}_2$  film was formed.

[0002]

[Description of the Prior Art] A  $\text{TiO}_2$  membrane surface is highly activated by optical pumping, and the glass in which the  $\text{TiO}_2$  film for photocatalysts was formed comes to show hydrophilic nature, fog resistance, self-consecration nature, etc., when it irradiates with ultraviolet rays. and even if the  $\text{TiO}_2$  film activated once is a weak light about a fluorescent light, it is made to maintain or recover activity -- things can be carried out. Therefore, the use of this photocatalyst can be used widely conveniently for a building, a car, a train, an airplane, the windowpane for marine vessels, a car, a bathroom, the mirror for mirrors on curved roads, an optical lens, etc.

[0003] On a glass base material, many proposals are about the method of forming the photocatalyst membrane which consists of a  $\text{TiO}_2$  film. For example, the method of performing

reactive sputtering in the inactive gas which has an oxygen molecule is indicated by JP,8-309204,A using the Ti target. the sol which uses a titanium dioxide as the main ingredients at JP,8-106132,A -- the method of applying and forming photocatalyst membrane in a base by dipping is indicated in liquid. The method of applying and carrying out dehydration condensation of the suspension which distributed crystalline thia TANIA particles to the precursor of amorphous silica, and acquiring a light catalytic hydrophilic surface is indicated by JP,8-528290,A. After forming an alkali barrier layer on a substrate, the method of drying [ which dries and applies the film which uses light catalytic  $\text{TiO}_2$  as the main ingredients ], and calcinating is indicated by JP,9-224796,A. The method of forming a light catalytic  $\text{TiO}_2$  tunic is indicated by JP,9-233689,A with the on-line CVD method which carries out vapor phase synthesis all over the float bus in a float glass manufacturing process.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, since the sputter device of an offline system for exclusive use is required for the sputtering process of JP,8-309204,A, an effective means by which device expense is high and also thickens a  $\text{TiO}_2$  film has not been found in it. A long thing which the upper limit of the glass base material which can be processed in the size of a sputter device will be limited, for example, exceeds 4 m cannot be manufactured.

[0005]On the other hand, in the applying method indicated by JP,8-106132,A, JP,8-528290,A, or JP,9-224796,A, spreading and a dehydration condensation method, and the method of applying and drying / calcinating, automation is difficult, size is restricted and the quantity of production also has restrictions. When it enlarges, uniformly coating is difficult, and in order to require heating about the method of applying and drying / calcinating, there is a difficulty that processing time starts.

[0006]In the on-line CVD method of JP,9-233689,A. Since the temperature at the time of film formation is too high, not a photocatalyst activity high anatase type but a rutile type crystal film with low activity is formed, And since acquisition of the cheap  $\text{TiO}_2$  raw material for CVD suitable for  $\text{TiO}_2$  formation and the feeding method of this raw material become it is difficult and large-scale [ equipment ], there is a problem that cost starts.

[0007]

[Means for Solving the Problem]This invention solves the above-mentioned various problems which a Prior art has, it is low cost, it is the efficiency from Takao, and an object of this invention is continuous to provide a method of manufacturing glass with a  $\text{TiO}_2$  film excellent in photocatalyst activity. Including a long thing, for example over 4 m, it can apply to extensive glass size, and a uniform  $\text{TiO}_2$  film is formed optically, and also let it be the purpose to provide a manufacturing method which can obtain what is called luster and a good film with little Hayes.

[0008]In order to solve an aforementioned problem, a manufacturing installation of photocatalyst glass of this invention, It is a sheet glass manufacturing installation which has arranged a molding station which pulls out melting glass which begins to pour melting glass and flows into the downstream of a \*\* float bus through the float bus surface to a ribbon base, and an atomiser which sprays titanic acid solution on said molding station towards a glass surface has been arranged.

[0009]When a case which a ribbon base passes to said molding station has been arranged, arranging said atomiser they to be [ any of an entrance of this case, middle, or an exit ] will spray at a desirable temperature.

[0010]It is preferred to attach mist-ized devices, such as an ultrasonic nebulizer which makes titanic acid solution mist shape, to said atomiser. Thus, by making titanic acid solution into mist shape, and supplying an atomiser, thickness of photocatalyst membrane formed in a ribbon base glass surface can be made uniform.

[0011]On the other hand, a manufacturing method of photocatalyst glass of this invention is a position from which skin temperature of ribbon base glass pulled out from a float bus exit in the middle of a line which manufactures sheet glass by the float bus method will be 600 \*\* or less, Titanic acid solution is sprayed on the surface of ribbon base glass, and an anatase type  $\text{TiO}_2$  film is formed with heat which glass holds.

[0012]By thus, a thing for which a  $\text{TiO}_2$  film is formed using heat which glass holds. By spraying titanic acid solution in a position from which it will be advantageous in cost, and skin temperature of ribbon base glass will be 600 \*\* or less. Without forming rutile type photocatalyst membrane inferior to photocatalyst activity (it becomes a rutile type at about 800 \*\*), can form an anatase type tunic excellent in photocatalyst activity, and further, if skin temperature of ribbon base glass is 600 \*\* or less, A thermal shock at the time of titanic acid solution contacting the surface of ribbon base glass also becomes small, and it becomes difficult to generate a crack.

[0013]It is preferred to use solution containing peroxytitanic acid and/or a titanium PEROKISO ammonium citrate hydrate as titanic acid solution.

[0014]

[A mode of implementation of an invention] Below, this invention is concretely explained with reference to drawings. Here, general drawing of a manufacturing installation of photocatalyst glass which requires drawing 1 for this invention, and drawing 2 are the direction view figures of A-A of drawing 1. Manufacture of sheet glass by a float glass process slushes melting glass continuously under mixed gas atmosphere of nitrogen and hydrogen all over a float bus into which molten metal, such as tin, was put, as shown in drawing 1. Then, glass spreads uniformly on the surface of molten-metal liquid, and it goes to a float bus exit, becoming ribbon base glass of constant width and being cooled gradually. Glass is cooled near [ this ] the float bus exit by about 600 \*\* which does not change even if it puts on a roll. And glass which came out of a float bus is sent to a forming roll stored in a case via a liftout roll.

[0015]In this invention, it is somewhere [ it reaches a case outlet from a float bus exit ] of a between, and titanic acid solution which is a raw material for forming a  $\text{TiO}_2$  film is sprayed on a ribbon base glass surface. In this forming cycle, since it is cooled from about 600 \*\* to 250 \*\*, skin temperature of glass is ideal for forming an anatase type  $\text{TiO}_2$  film, for example, it is preferred to form a spray atomiser just behind an inside or an exit just before an entrance of a shaping case. If it is in an illustrated example, a spray atomiser is arranged near the entrance in a case.

[0016]Said atomiser supplies titanic acid solution in a tank to both ends of a pipe member in which many nozzles were formed, via a pump, If it is especially in this example, mist-ized devices, such as an ultrasonic nebulizer, are arranged in the middle of piping which supplies titanic acid solution, titanic acid solution made into mist shape is supplied to a nozzle, and titanic acid solution has composition uniformly sprayed on a ribbon base glass surface.

[0017]It is used that an atomiser can be gone up and down and it is supposed that it is possible to respond to thickness of photocatalyst coating made into board thickness of glass or the purpose freely.

[0018]What, on the other hand, uses peroxytitanic acid and/or a titanium PEROKISO ammonium citrate hydrate as the main ingredients as titanic acid solution to spray is preferred. These titanic

acid adheres to a glass surface firmly, without there being no crystallinity, and generating internal stress, since it is an infinite form, is taken for moisture of solution to evaporate and go, metamorphoses into an anatase type  $\text{TiO}_2$  film which demonstrates light catalytic gradually, and goes.

[0019] Since these titanate acid solution does not contain an organic matter, unlike formation of a  $\text{TiO}_2$  film by sintering of organic titanium acid used conventionally, there is no residue of carbon compounds resulting from combustion of an organic matter. Therefore, photocatalyst activity is high, and also there is no coloring by absorption of an organic matter, and photocatalyst membrane excellent in transparency is obtained. Even if it sprays to that handling is easy and a hot ribbon base glass surface, there are the outstanding features, like there is no danger, such as ignition and explosion.

[0020] 1 to 20 % of the weight is desirable still more preferred, and concentration of titanate acid solution is 2 to 10 % of the weight. At less than 1%, membrane formation speed of a  $\text{TiO}_2$  film becomes slow, and this concentration may be unable to attain sufficient thickness. Since viscosity will become high if it exceeds 20 % of the weight, uniform thickness distribution cannot be acquired.

[0021] 0.1-1.0 micrometer is desirable still more preferred, and thickness of a  $\text{TiO}_2$  film formed in a ribbon base glass surface is 0.2-0.5 micrometer. Thickness may be unable to demonstrate photocatalyst activity sufficient in less than 0.1 micrometer, and on the other hand, if it exceeds 1.0 micrometer, luster and Hayes may become high and it may not be suitable for practical use.

[0022] It is quite difficult to form the above-mentioned thickness uniformly with the usual spray device. In order to obtain uniform thickness, it is effective to mist-ize titanate acid solution and to spray it, and the ultrasonic nebulizer is preferred as an atomiser for it. According to the ultrasonic nebulizer, it is easy to vibrate an ultrasonic oscillation child, to mist-ize titanate acid solution, to put it on air which is a carrier, and to spray to up to a glass ribbon. If an ultrasonic nebulizer is used, a path of mist of titanate acid solution is set to about 1 micrometer, and can supply this to a glass surface. Supplied mist loses moisture near [ hot ] a glass surface, and a  $\text{TiO}_2$  film is formed.

[0023] As for air used as a carrier, it is preferred to use it at a temperature a little higher than glass ribbon temperature. After preventing mist from condensing the reason in the gaseous phase and supplying peroxytitanate acid and a titanium PEROXISO ammonium citrate hydrate on a glass base material, a way which forms many cores on a glass substrate and carries out brief [ of the thermal decomposition reaction ], It is because it is effective for carrying out the pyrolysis of these raw materials, and forming a uniform  $\text{TiO}_2$  film.

[0024]

[Effect of the Invention] Since titanate acid solution was sprayed on the ribbon base glass surface [ it ends a forming cycle from a float bus exit ] of a between according to this invention, In the process in which it is cooled from about 600 \*\* to 250 \*\*, and ribbon base glass goes around a forming cycle, the pyrolysis of the titanate acid can be carried out using the heat which the glass concerned holds, and a photocatalyst activity high anatase type  $\text{TiO}_2$  film can be formed.

[0025] In order to use the solution containing peroxytitanate acid and/or a titanium PEROXISO ammonium citrate hydrate as titanate acid solution, Unlike formation of the  $\text{TiO}_2$  film by sintering of the organic titanium acid used conventionally, there is no residue of the carbon compounds resulting from combustion of an organic matter excluding a lot of organic matters. Therefore, there is no coloring by absorption of an organic matter, and the photocatalyst membrane excellent in transparency is obtained. Even if it sprays to up to that handling is easy and a hot glass ribbon, there are the outstanding features, like there is no danger, such as ignition and

explosion.

[0026]Solution can be mist-ized for spraying of titanic acid solution by an ultrasonic nebulizer, and, also optically, a uniform  $\text{TiO}_2$  film can be formed in a line by \*\* and uniform thickness.

---

## TECHNICAL FIELD

---

[Field of the Invention]This invention relates to the manufacturing installation and manufacturing method of photocatalyst glass which are used for the object for buildings, the windowpane for cars, or an antifog mirror in which the anatase type  $\text{TiO}_2$  film was formed.

---

## PRIOR ART

---

[Description of the Prior Art]A  $\text{TiO}_2$  membrane surface is highly activated by optical pumping, and the glass in which the  $\text{TiO}_2$  film for photocatalysts was formed comes to show hydrophilic nature, fog resistance, self-consecration nature, etc., when it irradiates with ultraviolet rays. and even if the  $\text{TiO}_2$  film activated once is a weak light about a fluorescent light, it is made to maintain or recover activity -- things can be carried out. Therefore, the use of this photocatalyst can be used widely conveniently for a building, a car, a train, an airplane, the windowpane for marine vessels, a car, a bathroom, the mirror for mirrors on curved roads, an optical lens, etc.

[0003]On a glass base material, many proposals are about the method of forming the photocatalyst membrane which consists of a  $\text{TiO}_2$  film. For example, the method of performing reactive sputtering in the inactive gas which has an oxygen molecule is indicated by JP,8-309204,A using the Ti target. the sol which uses a titanium dioxide as the main ingredients at JP,8-106132,A -- the method of applying and forming photocatalyst membrane in a base by dipping is indicated in liquid. The method of applying and carrying out dehydration condensation of the suspension which distributed crystalline thia TANIA particles to the precursor of amorphous silica, and acquiring a light catalytic hydrophilic surface is indicated by JP,8-528290,A. After forming an alkali barrier layer on a substrate, the method of drying [ which dries and applies the film which uses light catalytic  $\text{TiO}_2$  as the main ingredients ], and calcinating is indicated by JP,9-224796,A.

The method of forming a light catalytic  $\text{TiO}_2$  tunic is indicated by JP,9-233689,A with the on-line CVD method which carries out vapor phase synthesis all over the float bus in a float glass manufacturing process.

---

## EFFECT OF THE INVENTION

---

[Effect of the Invention]In this invention, titanic acid solution was sprayed on the ribbon base glass surface [ it ends a forming cycle from a float bus exit ] of a between.

Therefore, the pyrolysis of the titanic acid can be carried out using the heat which the glass

concerned holds in the process in which it is cooled from about 600 °C to 250 °C, and ribbon base glass goes around a forming cycle, and a photocatalyst activity high anatase type TiO<sub>2</sub> film can be formed.

[0025]In order to use the solution containing peroxytitanic acid and/or a titanium PEROXISODIAMMONIUM citrate hydrate as titanic acid solution, Unlike formation of the TiO<sub>2</sub> film by sintering of the organic titanium acid used conventionally, there is no residue of the carbon compounds resulting from combustion of an organic matter excluding a lot of organic matters. Therefore, there is no coloring by absorption of an organic matter, and the photocatalyst membrane excellent in transparency is obtained. Even if it sprays to up to that handling is easy and a hot glass ribbon, there are the outstanding features, like there is no danger, such as ignition and explosion.

[0026]Solution can be mist-ized for spraying of titanic acid solution by an ultrasonic nebulizer, and, also optically, a uniform TiO<sub>2</sub> film can be formed in a line by °C and uniform thickness.

---

## TECHNICAL PROBLEM

---

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, since the sputter device of an offline system for exclusive use is required for the sputtering process of JP,8-309204,A, an effective means by which device expense is high and also thickens a TiO<sub>2</sub> film has not been found in it. A long thing which the upper limit of the glass base material which can be processed in the size of a sputter device will be limited, for example, exceeds 4 m cannot be manufactured.

[0005]On the other hand, in the applying method indicated by JP,8-106132,A, JP,8-528290,A, or JP,9-224796,A, spreading and a dehydration condensation method, and the method of applying and drying / calcinating, automation is difficult, size is restricted and the quantity of production also has restrictions. When it enlarges, uniformly coating is difficult, and in order to require heating about the method of applying and drying / calcinating, there is a difficulty that processing time starts.

[0006]In the on-line CVD method of JP,9-233689,A. Since the temperature at the time of film formation is too high, not a photocatalyst activity high anatase type but a rutile type crystal film with low activity is formed, And since acquisition of the cheap TiO<sub>2</sub> raw material for CVD suitable for TiO<sub>2</sub> formation and the feeding method of this raw material become it is difficult and large-scale [ equipment ], there is a problem that cost starts.

---

## MEANS

---

[Means for Solving the Problem]This invention solves the above-mentioned various problems which a Prior art has, it is low cost, it is the efficiency from Takao, and an object of this invention is continuous to provide a method of manufacturing glass with a TiO<sub>2</sub> film excellent in photocatalyst activity. Including a long thing, for example over 4 m, it can apply to extensive glass size, and a uniform TiO<sub>2</sub> film is formed optically, and also let it be the purpose to provide a manufacturing method which can obtain what is called luster and a good film with little Hayas.

[0008]In order to solve an aforementioned problem, a manufacturing installation of photocatalyst glass of this invention, It is a sheet glass manufacturing installation which has arranged a molding station which pulls out melting glass which begins to pour melting glass and flows into the downstream of a \*\* float bus through the float bus surface to a ribbon base, and an atomiser which sprays titanic acid solution on said molding station towards a glass surface has been arranged.

[0009]When a case which a ribbon base passes to said molding station has been arranged, arranging said atomiser they to be [ any of an entrance of this case, middle, or an exit ] will spray at a desirable temperature.

[0010]It is preferred to attach mist-sized devices, such as an ultrasonic nebulizer which makes titanic acid solution mist shape, to said atomiser. Thus, by making titanic acid solution into mist shape, and supplying an atomiser, thickness of photocatalyst membrane formed in a ribbon base glass surface can be made uniform.

[0011]On the other hand, a manufacturing method of photocatalyst glass of this invention is a position from which skin temperature of ribbon base glass pulled out from a float bus exit in the middle of a line which manufactures sheet glass by the float bus method will be 600 \*\* or less, Titanic acid solution is sprayed on the surface of ribbon base glass, and an anatase type  $\text{TiO}_2$  film is formed with heat which glass holds.

[0012]By thus, a thing for which a  $\text{TiO}_2$  film is formed using heat which glass holds. By spraying titanic acid solution in a position from which it will be advantageous in cost, and skin temperature of ribbon base glass will be 600 \*\* or less. Without forming rutile type photocatalyst membrane inferior to photocatalyst activity (it becomes a rutile type at about 800 \*\*), can form an anatase type tunic excellent in photocatalyst activity, and further, if skin temperature of ribbon base glass is 600 \*\* or less, A thermal shock at the time of titanic acid solution contacting the surface of ribbon base glass also becomes small, and it becomes difficult to generate a crack.

[0013]It is preferred to use solution containing peroxytitanic acid and/or a titanium PEROKISO ammonium citrate hydrate as titanic acid solution.

[0014]

[A mode of implementation of an invention] Below, this invention is concretely explained with reference to drawings. Here, general drawing of a manufacturing installation of photocatalyst glass which requires drawing 1 for this invention, and drawing 2 are the direction view figures of A-A of drawing 1. Manufacture of sheet glass by a float glass process slushes melting glass continuously under mixed gas atmosphere of nitrogen and hydrogen all over a float bus into which molten metal, such as tin, was put, as shown in drawing 1. Then, glass spreads uniformly on the surface of molten-metal liquid, and it goes to a float bus exit, becoming ribbon base glass of constant width and being cooled gradually. Glass is cooled near [ this ] the float bus exit by about 600 \*\* which does not change even if it puts on a roll. And glass which came out of a float bus is sent to a forming roll stored in a case via a liftout roll.

[0015]In this invention, it is somewhere [ it reaches a case outlet from a float bus exit ] of a between, and titanic acid solution which is a raw material for forming a  $\text{TiO}_2$  film is sprayed on a ribbon base glass surface. In this forming cycle, since it is cooled from about 600 \*\* to 250 \*\*, skin temperature of glass is ideal for forming an anatase type  $\text{TiO}_2$  film, for example, it is preferred to form a spray atomiser just behind an inside or an exit just before an entrance of a shaping case. If it is in an illustrated example, a spray atomiser is arranged near the entrance in a case.

[0016]Said atomiser supplies titanic acid solution in a tank to both ends of a pipe member in



which many nozzles were formed, via a pump, If it is especially in this example, mist-ized devices, such as an ultrasonic nebulizer, are arranged in the middle of piping which supplies titanic acid solution, titanic acid solution made into mist shape is supplied to a nozzle, and titanic acid solution has composition uniformly sprayed on a ribbon base glass surface.

[0017]It is used that an atomiser can be gone up and down and it is supposed that it is possible to respond to thickness of photocatalyst coating made into board thickness of glass or the purpose freely.

[0018]What, on the other hand, uses peroxytitanic acid and/or a titanium PEROKISO ammonium citrate hydrate as the main ingredients as titanic acid solution to spray is preferred. These titanic acid adheres to a glass surface firmly, without there being no crystallinity, and generating internal stress, since it is an infinite form, is taken for moisture of solution to evaporate and go, metamorphoses into an anatase type  $\text{TiO}_2$  film which demonstrates light catalytic gradually, and goes.

[0019]Since these titanic acid solution does not contain an organic matter, unlike formation of a  $\text{TiO}_2$  film by sintering of organic titanium acid used conventionally, there is no residue of carbon compounds resulting from combustion of an organic matter. Therefore, photocatalyst activity is high, and also there is no coloring by absorption of an organic matter, and photocatalyst membrane excellent in transparency is obtained. Even if it sprays to that handling is easy and a hot ribbon base glass surface, there are the outstanding features, like there is no danger, such as ignition and explosion.

[0020]1 to 20 % of the weight is desirable still more preferred, and concentration of titanic acid solution is 2 to 10 % of the weight. At less than 1%, membrane formation speed of a  $\text{TiO}_2$  film becomes slow, and this concentration may be unable to attain sufficient thickness. Since viscosity will become high if it exceeds 20 % of the weight, uniform thickness distribution cannot be acquired.

[0021]0.1-1.0 micrometer is desirable still more preferred, and thickness of a  $\text{TiO}_2$  film formed in a ribbon base glass surface is 0.2-0.5 micrometer. Thickness may be unable to demonstrate photocatalyst activity sufficient in less than 0.1 micrometer, and on the other hand, if it exceeds 1.0 micrometer, luster and Hayes may become high and it may not be suitable for practical use.

[0022]It is quite difficult to form the above-mentioned thickness uniformly with the usual spray device. In order to obtain uniform thickness, it is effective to mist-ize titanic acid solution and to spray it, and the ultrasonic nebulizer is preferred as an atomiser for it. According to the ultrasonic nebulizer, it is easy to vibrate an ultrasonic oscillation child, to mist-ize titanic acid solution, to put it on air which is a career, and to spray to up to a glass ribbon. If an ultrasonic nebulizer is used, a path of mist of titanic acid solution is set to about 1 micrometer, and can supply this to a glass surface. Supplied mist loses moisture near [ hot ] a glass surface, and a  $\text{TiO}_2$  film is formed.

[0023]As for air used as a career, it is preferred to use it at a temperature a little higher than glass ribbon temperature. After preventing mist from condensing the reason in the gaseous phase and supplying peroxytitanic acid and a titanium PEROKISO ammonium citrate hydrate on a glass base material, a way which forms many cores on a glass substrate and carries out brief [ of the thermal decomposition reaction ], It is because it is effective for carrying out the pyrolysis of these raw materials, and forming a uniform  $\text{TiO}_2$  film.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] General drawing of the manufacturing installation of the photocatalyst glass concerning this invention

[Drawing 2] The direction view figure of A-A of drawing 1

---

## DRAWINGS

---

[Drawing 1]



[Drawing 2]



---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-80939

(P2001-80939A)

(43) 公開日 平成13年3月27日 (2001.3.27)

(51) Int. CL <sup>7</sup>	識別記号	F I	データベース* (参考)
C 0 3 C 17/25		C 0 3 C 17/25	B 4 D 0 7 5
B 0 1 J 35/02		B 0 1 J 35/02	J 4 G 0 5 9
B 0 5 D 7/00		B 0 5 D 7/00	E 4 G 0 6 9
7/24	3 0 3	7/24	3 0 3 B
C 0 3 B 18/14		C 0 3 B 18/14	

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-254671

(22) 出願日 平成11年9月8日 (1999.9.8)

(71) 出願人 000004008

日本板硝子株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号

(72) 発明者 中井 日出海

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

日本板硝子株式会社内

(72) 発明者 田中 啓介

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

日本板硝子株式会社内

(74) 代理人 100086257

弁理士 小山 有

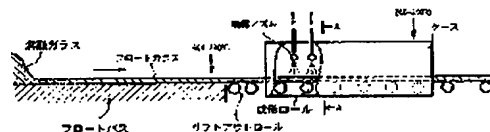
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒ガラスの製造装置及び製造方法

(57) 【要約】

【課題】 連続生産可能で、光触媒活性に優れた $\text{TiO}_2$ 膜付きガラスを製造する装置と方法を提供する。特に、長尺物を含め、広範なガラスサイズに適用でき、かつ、光学的に均一な $\text{TiO}_2$ 膜を形成し、いわゆる光彩やヘイズの少ない良質の膜を得ることのできる製造方法を提供する。

【解決手段】 ガラス基板上に、アナターゼ型の $\text{TiO}_2$ 膜を形成する光触媒板ガラスの製造方法のライン中、フロートバス出口から成形工程が終了する間のリボン状ガラス表面に、ヘルオキシチタン酸および/またはチタンペロキシソクエン酸アンモニウム水和物を含有するチタン酸水溶液を噴霧し、ガラスが保有する熱で $\text{TiO}_2$ 膜を形成する。



(2)

特開2001-80939

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶融ガラスを流し出すフロートバスの下流側にフロートバス表面を流れる溶融ガラスをリボン状に引き出す成形ステーションを配置した板ガラス製造装置であって、前記成形ステーションにガラス表面に向けてチタン酸水溶液を噴霧する噴霧装置を配置したことを特徴とする光触媒ガラスの製造装置。

【請求項2】 請求項1に記載の光触媒ガラスの製造装置において、前記成形ステーションにリボン状が通過するケースが配置され、このケースの入口、中間または出口の何れかに前記噴霧装置が配置されていることを特徴とする光触媒ガラスの製造装置。

【請求項3】 請求項1に記載の光触媒ガラスの製造方法において、前記噴霧装置には、チタン酸水溶液をミスト状にする超音波ブライザなどのミスト化装置が付設されていることを特徴とする光触媒ガラスの製造方法。

【請求項4】 ガラス基板上に、アナターゼ型の $TiO_2$ 膜を形成した光触媒板ガラスを製造する方法であって、板ガラスをフロートバス法で製造するラインの途中、フロートバス出口から引き出されたりボン状ガラスの表面温度が60℃以下となる位置で、リボン状ガラスの表面にチタン酸水溶液を噴霧し、ガラスの保有する熱でアナターゼ型の $TiO_2$ 膜を形成することを特徴とする光触媒ガラスの製造方法。

【請求項5】 請求項4に記載の光触媒ガラスの製造方法において、前記チタン酸水溶液として、ペルオキシチタン酸および／またはチタンペロキシクエン酸アンモニウム水和物を含有する水溶液を使用することを特徴とする光触媒ガラスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、建築物用、自動車用の窓ガラス、あるいは防曇ミラー等に用いられる、アナターゼ型の $TiO_2$ 膜を形成した光触媒ガラスの製造装置及び製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】光触媒用 $TiO_2$ 膜を形成したガラスは、紫外線を照射すると光励起により $TiO_2$ 膜表面が高度に活性化され、親水性、防曇性、自己浄化性等を示すようになる。そして、一度活性化された $TiO_2$ 膜は、蛍光強度程度の微弱な光であっても活性を維持、または回復させることができる。そのため、この光触媒の用途は広く、例えば建築物、自動車、電車、飛行機、船舶用の窓ガラス、自動車、浴室、カーブミラー用の鏡、光学レンズ等に好適に使用することができる。

【0003】ガラス基板上に、 $TiO_2$ 膜からなる光触媒膜を形成する方法に関しては多くの提案がある。例えば特開平8-309204号公報には、 $Ti$ ターゲットを用いて、酸素分子を有する不活性ガス中でリアクティブスパッタリングを行う方法が開示されている。また、特

開平8-106132号公報には、二酸化チタンを主成分とするゾル液をベースに、塗布や、ディッピングにより光触媒膜を形成する方法が記載されている。また、特開平8-528290号公報には、無定形シリカの前駆体に、結晶性チタニア粒子を分散させた懸濁液を塗布し、脱水縮合させて光触媒性の親水性表面を得る方法が開示されている。更に、特開平9-224796号公報には、基材上にアルカリ・バリアー層を形成した後、光触媒性の $TiO_2$ を主成分とする膜を塗布、乾燥、焼成する方法が開示されており、特開平9-233689号公報には、フロートガラス製造工程中のフロートバス中で気相合成する、オンラインCVD法により、光触媒性の $TiO_2$ 被膜を形成する方法が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平8-309204号公報のスパッタリング法は、オフライン方式の専用のスパッタ装置が必要のため、装置費が高い上に、 $TiO_2$ 膜を厚くする有効な手段が見つからない。また、スパッタ装置の大きさで処理できるガラス基材の最大寸法は限定されてしまい、例えば4mを超えるような長尺物は製造できない。

【0005】一方、特開平8-106132号公報、特開平8-528290号公報あるいは特開平9-224796号公報に開示される塗布法、塗布・脱水縮合法、塗布・乾燥・焼成法では、自動化が難しく、サイズが制限され、生産量も制約がある。また、大型化した場合は均一塗布が困難であり、塗布・乾燥・焼成法については加熱を要するため処理時間がかかる点がある。

【0006】更に、特開平9-233689号公報のオンラインCVD法では、膜形成時の温度が高すぎるため、光触媒活性の高いアナターゼ型でなく活性の低いルチル型の結晶膜が形成されること、および $TiO_2$ 形成に適した安価なCVD用 $TiO_2$ 原料の入手や、この原料の供給方法が難しく、設備も大掛かりとなるためコストがかかるという問題がある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、従来の技術が有する上記の様々な問題点を解決し、低コストで、連続的に、高生産効率で、光触媒活性に優れた $TiO_2$ 膜付きガラスを製造する方法を提供することを目的とする。また、例えば4mを超える長尺物を含め、広範なガラスサイズに適用でき、かつ、光学的に均一な $TiO_2$ 膜を形成し、いわゆる光沢やヘイズの少ない良質の膜を得ることのできる製造方法を提供することも目的とする。

【0008】上記課題を解決するため、本発明の光触媒ガラスの製造装置は、溶融ガラスを流し出すフロートバスの下流側にフロートバス表面を流れる溶融ガラスをリボン状に引き出す成形ステーションを配置した板ガラス製造装置であって、前記成形ステーションにガラス表面に向けてチタン酸水溶液を噴霧する噴霧装置を配置し

(3)

特開2001-80939

3

4

た。

【0009】前記成形ステーションにリボン状が通過するケースを配置した場合には、このケースの入口、中間または出口の何れかに前記噴霧装置を配置するのが好ましい温度で噴霧することになる。

【0010】また、前記噴霧装置には、チタン酸水溶液をミスト状にする超音波ネブライザなどのミスト化装置を付設することが好ましい。このようにチタン酸水溶液をミスト状にして噴霧装置に供給することで、リボン状ガラス表面に形成される光触媒膜の厚みを均一にすることができ、

【0011】一方、本発明の光触媒ガラスの製造方法は、板ガラスをフロート法で製造するラインの途中の、フロートバス出口から引き出されたりボン状ガラスの表面温度が600℃以下となる位置で、リボン状ガラスの表面にチタン酸水溶液を噴霧し、ガラスの保有する熱でアナターゼ型の $\text{TiO}_2$ 膜を形成する。

【0012】このようにガラスの保有する熱を利用して $\text{TiO}_2$ 膜を形成することで、コスト的に有利であり、またリボン状ガラスの表面温度が600℃以下となる位置においてチタン酸水溶液を噴霧することで、光触媒活性に劣るルチル型の光触媒膜を形成することなく（約800℃でルチル型になる）、光触媒活性に優れたアナターゼ型の膜を形成することができ、更に、リボン状ガラスの表面温度が600℃以下であれば、チタン酸水溶液がリボン状ガラスの表面に接触した際の熱衝撃も小さくなり、割れが発生しにくくなる。

【0013】尚、チタン酸水溶液としてはベルオキシチタン酸および/またはチタンペロキソクエン酸アンモニウム水和物を含有する水溶液を使用することが好ましい。

【0014】

【発明の実施の態様】以下に、本発明を図面を参照して具体的に説明する。ここで、図1は本発明に係る光触媒ガラスの製造装置の全体図、図2は図1のA-A方向矢視図である。フロート法による板ガラスの製造は、図1に示すように、錫等の熔融金属を入れたフロートバス中に、窒素と水素の混合ガス雰囲気下、熔融ガラスを連続的に流し込む。すると、ガラスは熔融金属液の表面に一樣に広がり、一定幅のリボン状ガラスとなって徐々に冷却されながらフロートバス出口へ向かう。このフロートバス出口付近では、ガラスはロールに載せても変形しない600℃程度に冷やされている。そして、フロートバスを出たガラスはリフトアウトロールを経由してケース内に収められた成形ロールへ送られる。

【0015】本発明においては、 $\text{TiO}_2$ 膜を形成するための原料であるチタン酸水溶液を、フロートバス出口からケース出口に至る間のどこかで、リボン状ガラス表面に噴霧する。この成形工程において、ガラスの表面温度は、約600℃から250℃へと冷却されるため、アナ

ターゼ型の $\text{TiO}_2$ 膜を形成するのに最適であり、例えば、成形ケースの入口直前、内部、あるいは出口直後にスプレー噴霧装置を設けることが好ましい。図示した実施例にあってはケース内の入口近傍にスプレー噴霧装置を配置している。

【0016】前記噴霧装置は、多数のノズルを形成したパイプ部材の両端に、ポンプを介してタンク内のチタン酸水溶液を供給するようにし、特にこの実施例にあってはチタン酸水溶液を供給する配管の途中に超音波ネブライザ等のミスト化装置を配置し、ミスト状にしたチタン酸水溶液をノズルまで供給するようにし、チタン酸水溶液が均一にリボン状ガラス表面に噴霧される構成としている。

【0017】また、噴霧装置は昇降自在とされ、ガラスの板厚或いは目的とする光触媒膜の厚さに自由に応じることが可能とされている。

【0018】一方、噴霧するチタン酸水溶液としては、ベルオキシチタン酸および/またはチタンペロキソクエン酸アンモニウム水和物を主成分とするものが好ましい。これらのチタン酸は結晶性がなく不定形のため、内部応力を発生することなくガラス表面に強固に付着し、水溶液の水分が蒸発して行くに連れて、光触媒性を発揮するアナターゼ型 $\text{TiO}_2$ 膜に徐々に変態して行く。

【0019】また、これらのチタン酸水溶液は有機物を含まないため、従来使用されてきた有機チタン酸の焼結による $\text{TiO}_2$ 膜の形成と異なり、有機物の焼結に起因する炭素化合物の残渣がない。したがって、光触媒活性が高い上に、有機物の吸収による着色がなく、透明性に優れた光触媒膜が得られる。さらに、取り扱いが容易であること、高温のリボン状ガラス表面へ噴霧しても引火、爆発等の危険がないこと等の優れた特徴がある。

【0020】チタン酸水溶液の濃度は1～20重量%が好ましく、さらに好ましくは2～10重量%である。この濃度が1%未満では $\text{TiO}_2$ 膜の成膜速度が遅くなり、十分な膜厚を達成できないことがある。また、20重量%を超えると、粘性が高くなるため、均一な膜厚分布を得られない場合がある。

【0021】更に、リボン状ガラス表面に形成する $\text{TiO}_2$ 膜の厚さは、0.1～1.0μmが好ましく、さらに好ましくは0.2～0.5μmである。膜厚が0.1μm未満では十分な光触媒活性を発揮できないことがあり、一方、1.0μmを超えると光沢やヘイズが高くなって実用に適さない場合がある。

【0022】上記膜厚を、通常のスプレー装置で均一に形成するのはかなり困難である。均一な膜厚を得るためには、チタン酸水溶液をミスト化して噴霧するのが有効であり、そのための噴霧装置として好ましいのは前記した超音波ネブライザである。超音波ネブライザによれば、超音波発振子を振動させてチタン酸水溶液をミスト化し、それをキャリアである空気に乗せてガラスリボン

(4)

特開2001-80939

5

6

上へ噴霧することが容易である。超音波ネブライザを使用すると、チタン酸水溶液のミストの径は $1\mu\text{m}$ 程度になり、これをガラス表面に供給することができる。供給されたミストは、高温のガラス表面付近で水分を失い $\text{TiO}_2$ 膜が形成される。

【0023】キャリアとして用いる空気は、ガラスリボン温度よりも若干高い温度で使用するが好ましい。その理由は、ミストが気相中で凝集するのを防止し、ペルオキシチタン酸やチタンペロキソクエン酸アンモニウム水和物がガラス基材上に供給された後、ガラス基板上で多数の核を形成し、熱分解反応を簡潔させるほうが、これら原料を熱分解させて、均一な $\text{TiO}_2$ 膜を形成するのに効果的だからである。

【0024】

【発明の効果】本発明によれば、フロートバス出口から成形工程を終了する間のリボン状ガラス表面にチタン酸水溶液を噴霧するようにしたので、成形工程直後でリボン状ガラスが約 $600^\circ\text{C}$ から $250^\circ\text{C}$ へ冷却されて行く過程で、当該ガラスが保有する熱を利用してチタン酸を\*

\*熱分解して光触媒活性の高いアナターゼ型の $\text{TiO}_2$ 膜を形成することができる。

【0025】また、チタン酸水溶液として、ペルオキシチタン酸および/またはチタンペロキソクエン酸アンモニウム水和物を含有する水溶液を使用するため、多量の有機物を含まず、従来使用されてきた有機チタン酸の焼結による $\text{TiO}_2$ 膜の形成と異なり、有機物の燃焼に起因する炭素化合物の残さがない。したがって、有機物の吸収による着色がなく、透明性に優れた光触媒膜が得られる。さらに、取り扱いが容易であること、高温のガラスリボン上へ噴霧しても引火、爆発等の危険がないこと等の優れた特徴がある。

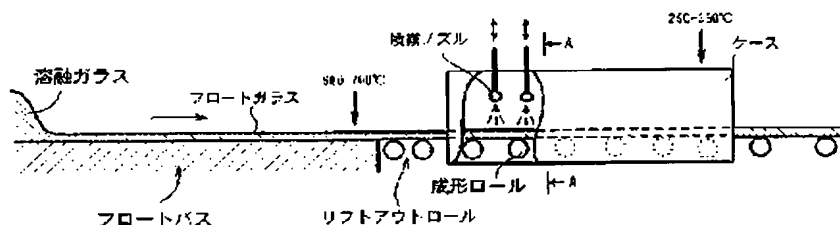
【0026】また、チタン酸水溶液の噴霧を、超音波ネブライザにより水溶液をミスト化して行へば、均一な膜厚で光学的にも均一な $\text{TiO}_2$ 膜を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

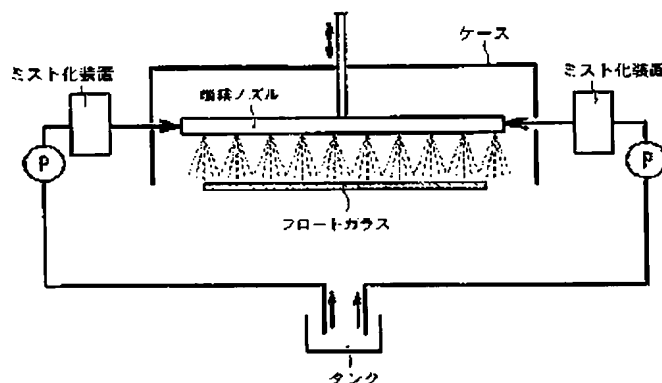
【図1】本発明に係る光触媒ガラスの製造装置の全体図

【図2】図1のA-A方向矢視図

【図1】



【図2】



(5)

特開2001-80939

【手続補正言】

【提出日】平成12年8月31日(2000.8.31)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】光触媒ガラスの製造装置及び製造方法

法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶融ガラスを流し出すフロートパスの下流側にフロートパス表面を流れる溶融ガラスをリボン状に引き出す成形ステーションを配置した板ガラス製造装置であって、前記成形ステーションにはリボン状ガラスが通過するケースが配置され、ガラスの表面温度が350～250℃となる前記ケースの中間乃至は出口の何れかに、ガラス表面に向けてチタン酸水溶液を噴霧する噴霧装置を配置したことを特徴とする光触媒ガラスの製造装置。

【請求項2】 請求項1に記載の光触媒ガラスの製造装置において、前記噴霧装置には、チタン酸水溶液をミスト状にする超音波ノズルなどのミスト化装置が付設されていることを特徴とする光触媒ガラスの製造装置。

【請求項3】 ガラス基板上に、アナターゼ型の $\text{TiO}_2$ 膜を形成した光触媒板ガラスを製造する方法であって、板ガラスをフロートパス法で製造するラインの途中、フロートパス出口から引き出されたリボン状ガラスの表面温度が350～250℃となるケース内部の位置で、リボン状ガラスの表面にチタン酸水溶液を噴霧し、ガラスの保有する熱でアナターゼ型の $\text{TiO}_2$ 膜を形成することを特徴とする光触媒ガラスの製造方法。

【請求項4】 請求項3に記載の光触媒ガラスの製造方法において、前記チタン酸水溶液として、ペルオキシチタン酸および/またはチタンペロキソクエン酸アンモニウム水和物を含有する水溶液を使用することを特徴とする光触媒ガラスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、建築物用、自動車用の窓ガラス、あるいは防曇ミラー等に用いられる、アナターゼ型の $\text{TiO}_2$ 膜を形成した光触媒ガラスの製造装置及び製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】光触媒用 $\text{TiO}_2$ 膜を形成したガラスは、紫外線を照射すると光励起により $\text{TiO}_2$ 膜表面が高度に活性化され、親水性、防曇性、自己浄化性等を示すようになる。そして、一度活性化された $\text{TiO}_2$ 膜は、蛍光灯程度の微弱な光であっても活性を維持、または回復させる

ことである。そのため、この光触媒の用途は広く、例えば建築物、自動車、電車、飛行機、船舶用の窓ガラス、自動車、浴室、カーブミラー用の鏡、光学レンズ等に好適に使用することができる。

【0003】ガラス基材上に、 $\text{TiO}_2$ 膜からなる光触媒膜を形成する方法に関しては多くの提案がある。例えば特開平8-309204号公報には、 $\text{Ti}$ ターゲットを用いて、酸素分子を有する不活性ガス中でリアクティブスパッタリングを行う方法が開示されている。また、特開平8-106132号公報には、二酸化チタンを主成分とするゾル液をベースに、塗布や、ディッピングにより光触媒膜を形成する方法が記載されている。また、特開平8-528290号公報には、無定形シリカの前駆体に、結晶性チタニア粒子を分散させた懸濁液を塗布し、脱水縮合させて光触媒性の親水性表面を得る方法が開示されている。更に、特開平9-224796号公報には、基材上にアルカリ・バリアー層を形成した後、光触媒性の $\text{TiO}_2$ を主成分とする膜を塗布、乾燥、焼成する方法が開示されており、特開平9-233689号公報には、フロートガラス製造工程中のフロートパス中で気相合成する、オンラインCVD法により、光触媒性の $\text{TiO}_2$ 被膜を形成する方法が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平8-309204号公報のスパッタリング法は、オフライン方式の専用のスパッタ装置が必要なため、装置費が高い上に、 $\text{TiO}_2$ 膜を厚くする有効な手段が見つかっていない。また、スパッタ装置の大きさと処理できるガラス基材の最大寸法は限定されてしまい、例えば4mを超えるような長尺物は製造できない。

【0005】一方、特開平8-106132号公報、特開平8-528290号公報あるいは特開平9-224796号公報に開示される塗布法、塗布・脱水縮合法、塗布・乾燥・焼成法では、自動化が難しく、サイズが制限され、生産量も制約がある。また、大型化した場合は均一塗布が困難であり、塗布・乾燥・焼成法については加熱を要するため処理時間がかかる点がある。

【0006】更に、特開平9-233689号公報のオンラインCVD法では、膜形成時の温度が高すぎるため、光触媒活性の高いアナターゼ型でなく活性の低いルチル型の結晶膜が形成されること、および $\text{TiO}_2$ 形成に適した安価なCVD用 $\text{TiO}_2$ 原料の入手や、この原料の供給方法が難しく、設備も大掛かりとなるためコストがかかるという問題がある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、従来の技術が有する上記の様々な問題点を解決し、低コストで、連続的に、高生産効率で、光触媒活性に優れた $\text{TiO}_2$ 膜付きガラスを製造する装置と方法を提供することを目的とする。

(6)

特開2001-80939

る。また、例えば4 mを超える長尺物を含め、広範なガラスサイズに適用でき、かつ、光学的に均一な $TiO_2$ 膜を形成し、いわゆる光彩やヘイズの少ない良質の膜を得ることのできる製造方法を提供することも目的とする。

【0008】上記課題を解決するため、本発明の光触媒ガラスの製造装置は、溶融ガラスを流し出しすフロートパスの下流側にフロートパス表面を流れる溶融ガラスをリボン状に引き出す成形ステーションを配置した板ガラス製造装置であって、前記成形ステーションにはリボン状ガラスが通過するケースが配置され、ガラスの表面温度が $350 \sim 250^\circ\text{C}$ となる前記ケースの中間乃至は出口の何れかに、ガラス表面に向けてチタン酸水溶液を噴霧する噴霧装置を配置した。

【0009】

【0010】また、前記噴霧装置には、チタン酸水溶液をミスト状にする超音波ブライザなどのミスト化装置を付設することが好ましい。このようにチタン酸水溶液をミスト状にして噴霧装置に供給することで、リボン状ガラス表面に形成される光触媒膜の厚みを均一にすることができる。

【0011】一方、本発明の光触媒ガラスの製造方法は、板ガラスをフロートパス法で製造するラインの途中の、フロートパス出口から引き出されたりボン状ガラスの表面温度が $350 \sim 250^\circ\text{C}$ となるケース内部の位置で、リボン状ガラスの表面にチタン酸水溶液を噴霧し、ガラスの保有する熱でアナターゼ型の $TiO_2$ 膜を形成する。

【0012】このようにガラスの保有する熱を利用して $TiO_2$ 膜を形成することで、コスト的に有利であり、またリボン状ガラスの表面温度が $350 \sim 250^\circ\text{C}$ となるケース内部の位置においてチタン酸水溶液を噴霧することで、光触媒活性に劣るルチル型の光触媒膜を形成することなく（約 $800^\circ\text{C}$ でルチル型になる）、光触媒活性に優れたアナターゼ型の被膜を形成することができ、更に、リボン状ガラスの表面温度が $350^\circ\text{C}$ 以下であれば、チタン酸水溶液がリボン状ガラスの表面に接触した際の熱衝撃も小さくなり、割れが発生しにくくなる。

【0013】尚、チタン酸水溶液としてはベルオキシチタン酸および/またはチタンペロキソクエン酸アンモニウム水和物を含有する水溶液を使用することが好ましい。

【0014】

【発明の実施の態様】以下に、本発明を図面を参照して具体的に説明する。ここで、図1は本発明に係る光触媒ガラスの製造装置の全体図、図2は図1のA-A方向矢視図である。フロート法による板ガラスの製造は、図1に示すように、錫等の熔融金属を入れたフロートパス中に、窯素と水素の混合ガス雰囲気下、溶融ガラスを連続的に流し込む。すると、ガラスは熔融金属液の表面に一樣に広がり、一定幅のリボン状ガラスとなって徐々に冷

却されながらフロートパス出口へ向かう。このフロートパス出口付近では、ガラスはロールに載せても変形しない $600^\circ\text{C}$ 程度に冷やされている。そして、フロートパスを出たガラスはリフトアウトロールを経由してケース内に収められた成形ロールへ送られる。

【0015】本発明においては、 $TiO_2$ 膜を形成するための原料であるチタン酸水溶液を、成形ステーションに配置したケース内部のどこかで、リボン状ガラス表面に噴霧する。この成形工程において、ガラスの表面温度は、約 $600^\circ\text{C}$ から $350$ 乃至 $250^\circ\text{C}$ へと冷却されるため、アナターゼ型の $TiO_2$ 膜を形成するのに最適であり、例えば、成形ケース内部の入口直後、中間、あるいは出口直前にスプレー噴霧装置を設けることが好ましい。図示した実施例にあってはケース内の入口直後にスプレー噴霧装置を配置している。

【0016】前記噴霧装置は、多数のノズルを形成したパイプ部材の両端に、ポンプを介してタンク内のチタン酸水溶液を供給するようにし、特にこの実施例にあってはチタン酸水溶液を供給する配管の途中に超音波ブライザ等のミスト化装置を配置し、ミスト状にしたチタン酸水溶液をノズルまで供給するようにし、チタン酸水溶液が均一にリボン状ガラス表面に噴霧される構成としている。

【0017】また、噴霧装置は昇降自在とされ、ガラスの板厚或いは目的とする光触媒被膜の厚さに自由に応じることが可能とされている。

【0018】一方、噴霧するチタン酸水溶液としては、ベルオキシチタン酸および/またはチタンペロキソクエン酸アンモニウム水和物を主成分とするものが好ましい。これらのチタン酸は結晶性がなく不定形のため、内部応力を発生することなくガラス表面に強固に付着し、水溶液の水分が蒸発していくにつれて、光触媒性を発揮するアナターゼ型 $TiO_2$ 膜に徐々に変態して行く。

【0019】また、これらのチタン酸水溶液は有機物を含まないため、従来使用されてきた有機チタン酸の焼結による $TiO_2$ 膜の形成と異なり、有機物の燃焼に起因する炭素化合物の残渣がない。したがって、光触媒活性が高い上に、有機物の吸収による着色がなく、透明性に優れた光触媒膜が得られる。さらに、取り扱いが容易であること、高温のリボン状ガラス表面へ噴霧しても引火、爆発等の危険がないこと等の優れた特徴がある。

【0020】チタン酸水溶液の濃度は $1 \sim 20$ 重量%が好ましく、さらに好ましくは $2 \sim 10$ 重量%である。この濃度が $1\%$ 未満では $TiO_2$ 膜の成膜速度が遅くなり、十分な膜厚を達成できないことがある。また、 $20$ 重量%を超えると、粘性が高くなるため、均一な膜厚分布を得られない場合がある。

【0021】更に、リボン状ガラス表面に形成する $TiO_2$ 膜の厚さは、 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ が好ましく、さらに好ましくは $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ である。膜厚が $0.1$



(7)

特開2001-80939

μm未満では十分な光触媒活性を発揮できないことがあり、一方、1.0μmを超えると光彩やヘイズが高くなって実用に適さない場合がある。

【0022】上記膜厚を、通常のスプレー装置で均一に形成するのはかなり困難である。均一な膜厚を得るためには、チタン酸水溶液をミスト化して噴霧するのが有効であり、そのための噴霧装置として好ましいのは前記した超音波ネブライザである。超音波ネブライザによれば、超音波発振子を振動させてチタン酸水溶液をミスト化し、それをキャリアである空気に乗せてガラスリボン上へ噴霧することが容易である。超音波ネブライザを使用すると、チタン酸水溶液のミストの径は1μm程度になり、これをガラス表面に供給することができる。供給されたミストは、高温のガラス表面付近で水分を失いTiO<sub>2</sub>膜が形成される。

【0023】キャリアとして用いる空気は、ガラスリボン温度よりも若干高い温度で使用する事が好ましい。その理由は、ミストが気相中で凝集するのを防止し、ペルオキシチタン酸やチタンペロキソクエン酸アンモニウム水和物がガラス基材上に供給された後、ガラス基板上で多数の核を形成し、熱分解反応を完結させるほうが、これら原料を熱分解させて、均一なTiO<sub>2</sub>膜を形成するのに効果的だからである。

【0024】

【発明の効果】本発明によれば、フロートバス出口から\*

\* 成形工程を終了する間の成形ステーションに配置したケース内部で、リボン状ガラス表面にチタン酸水溶液を噴霧するようにしたので、成形工程周辺でリボン状ガラスが約350℃から250℃へ冷却されて行く過程で、当該ガラスが保有する熱を利用してチタン酸を熱分解して光触媒活性の高いアナターゼ型のTiO<sub>2</sub>膜を形成することができる。

【0025】また、チタン酸水溶液として、ペルオキシチタン酸および/またはチタンペロキソクエン酸アンモニウム水和物を含有する水溶液を使用するため、多量の有機物を含まず、従来使用されてきた有機チタン酸の焼結によるTiO<sub>2</sub>膜の形成と異なり、有機物の燃焼に起因する炭素化合物の残さがない。したがって、有機物の吸収による着色がなく、透明性に優れた光触媒膜が得られる。さらに、取り扱いが容易であること、高温のガラスリボン上へ噴霧しても引火、爆発等の危険がないこと等の優れた特徴がある。

【0026】また、チタン酸水溶液の噴霧を、超音波ネブライザにより水溶液をミスト化して行えば、均一な膜厚で光学的にも均一なTiO<sub>2</sub>膜を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る光触媒ガラスの製造装置の全体図

【図2】図1のA-A方向矢視図

-----  
フロントページの続き

(72)発明者 菱沼 晶光  
大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号  
日本板硝子株式会社内

Fターム(参考) 4D075 AA01 CA31 DA06 DB13 EA06  
EC02 EC30  
4G059 AA01 AC21 AC22 EA04 EB05  
4G069 AA03 BA04B BA48A FA03  
FB77 FB79